jp2002167576/pn

L2 ANSWER 1 OF 1 JAPIO (C) 2004 JPO on STN

ACCESSION NUMBER:

2002-167576 JAPIO

TITLE:

COMPOSITION FOR HIGH-REFRACTIVE ELECTROCONDUCTIVE MATERIAL, TRANSPARENT ELECTROCONDUCTIVE MATERIAL AND

REFLECTION-REDUCING MATERIAL

INVENTOR:

MORIMOTO YOSHIHIRO

PATENT ASSIGNEE(S):

NOF CORP

PATENT INFORMATION:

PATENT NO KIND DATE ERA MAIN IPC

JP 2002167576 A 20020611 Heisei C09K003-16

APPLICATION INFORMATION

STN FORMAT: JP 2000-368009 20001204
ORIGINAL: JP2000368009 Heisei
PRIORITY APPLN. INFO.: JP 2000-368009 20001204

SOURCE:

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN (CD-ROM), Unexamined

Applications, Vol. 2002

INT. PATENT CLASSIF.:

MAIN: C09K003-16

SECONDARY: B05D005-06; B05D005-12; B32B007-02; B32B027-18;

C09D004-00; C09D005-00; C09D005-24; C09D007-12; C09D201-00; C09K003-00; H01B001-20; H01B005-14

ABSTRACT:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a composition for a high-refractive electroconductive material excellent in antistaticity and capable of forming a high-refractive film, and a transparent electroconductive material and a reflection-reducing material each obtained by using the same

SOLUTION: In the composition for a high-refractive electroconductive material comprising electroconductive fine particles (component A), dielectric fine particles having a refractive index of at least 2.0 (component B) and a binder (component C), the amounts of the component B and the component C are 5-100 pts.wt. and 5-100 pts.wt., respectively, each based on 100 pts.wt. of the component A.

COPYRIGHT: (C) 2002, JPO

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号 特開2002-167576 (P2002-167576A)

(43)公開日 平成14年6月11日(2002.6.11)

(51) Int.Cl.7		識別記号		FΙ				Ť	-マコード(参考)
C 0 9 K	3/16	101		C 0	9 K	3/16		101A	4D075
B05D	5/06			B 0	5 D	5/06		F	4F100
								С	4J038
	5/12					5/12		В	5 G 3 O 1
B 3 2 B	7/02	103		В3	2 B	7/02		103	5G307
			審査請求	未請求	請求基	頁の数11	OL	(全 11 頁)	最終頁に続く
(21)出願番号	}	特願2000-368009(P200	00-368009)	(71)	出願人	0000043		会社	
(22)出顯日		平成12年12月4日(2000.12.4)		(72)	発明者	東京都森本	赀谷区) 生寛	患比寿四丁目:	

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 高屈折率導電性材料用組成物、透明導電性材料ならびに減反射材

(57) 【要約】

【課題】 帯電防止に優れ、かつ髙屈折率な膜を形成することが可能な髙屈折率導電性材料用組成物、およびそれを用いた透明導電性材料ならびに減反射材を提供する。

【解決手段】 導電性微粒子(A成分)、屈折率2.0以上の誘電体微粒子(B成分)、およびバインダー(C成分)からなる高屈折率導電性材料用組成物において、A成分100重量部に対して、B成分5~100重量部、C成分5~100重量部であることを特徴とする高屈折率導電性材料用組成物である。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 導電性微粒子(A成分)、屈折率2.0以上の誘電体微粒子(B成分)、およびバインダー(C成分)からなる高屈折率導電性材料用組成物において、A成分100重量部に対して、B成分5~100重量部、C成分5~100重量部であることを特徴とする高屈折率導電性材料用組成物。

1

【請求項2】 導電性微粒子が酸化インジウム錫、酸化 錫、酸化アンチモン錫、および酸化亜鉛アルミニウムか らなる群より選ばれる少なくとも1種類である請求項1 10 に記載の高屈折率導電性材料用組成物。

【請求項3】 誘電体微粒子が酸化チタン、酸化セリウム、および酸化亜鉛からなる群より選ばれる少なくとも 1種類である請求項1または請求項2に記載の高屈折率 導電性材料用組成物。

【請求項4】 導電性微粒子の占有する総体積が誘電体 微粒子の占有する総体積以上である請求項1ないし請求 項3のいずれか1つに記載の高屈折率導電性材料用組成 物。

【請求項5】 バインダーが、硬化性単量体を含むバイ 20 ンダーである請求項1ないし請求項4のいずれか1つに 記載の高屈折率導電性材料用組成物。

【請求項6】 バインダーが、硬化後の屈折率が1.5 5以上であるバインダーである請求項1ないし請求項5 のいずれか1つに記載の高屈折率導電性材料用組成物。

【請求項7】 硬化後の高屈折率導電性材料組成物の屈 折率が1.65以上である請求項1ないし請求項6のい ずれか1つに記載の高屈折率導電性材料用組成物。

【請求項8】 請求項1ないし請求項7のいずれか1つ に記載の高屈折率導電性材料用組成物を透明基材に塗布 30 した透明導電性材料。

【請求項9】 請求項1ないし請求項7のいずれか1つ に記載の高屈折率導電性材料用組成物を透明基材に塗布し、硬化させてなる透明導電性材料。

【請求項10】 請求項1ないし請求項7のいずれか1 つに記載の高屈折率導電性組成物の硬化物を減反射層中 に用いた減反射材。

【請求項11】 減反射層の表面抵抗値が10°Ω以下である請求項10に記載の減反射材。

【発明の詳細な説明】

[0001]

【発明の属する技術分野】帯電防止に優れ、かつ高屈折率な膜を形成することが可能な高屈折率導電性材料用組成物、およびそれを用いた透明導電性材料ならびに減反射材に関する。

[0002]

【従来の技術】透明基板の最外層に、基板よりも低屈折率の物質からなる低屈折率層を可視光波長の1/4の膜厚(約100nm)で形成すると、干渉効果により表面反射が低減し、透過率が向上することが知られている。

【0003】最近では電気製品や光学製品、建材等の透明基板部分における表面反射の低減が強く求められる分野において、低屈折率層と透明基板との間に屈折率の異なる層を1層以上設けることにより表面反射を抑える多層減反射材が実用化されている。この多層減反射材を構成する減反射層の中間層に配置される層には、金属酸化物などの屈折率の高い無機材料が用いられている。

【0004】減反射層の形成方法としては、フッ化マグネシウム等を蒸着後、スパッタリングする、いわゆるドライコーティング法(特開昭63-261646号公報)や、均一溶液ないし分散液の状態で基材に塗布後、乾燥、必要に応じて硬化させるウェットコーティング法(特開平7-48543号公報、特開平9-314038号公報)の2方法が主に知られている。これらのうち前者のドライコーティング法は高真空の大型設備が必要で、生産性が低いなどの問題があった。一方、後者のウェットコーティング法は設備投資が少なく、また生産性および大面積化への対応の点で優れている。

【0005】利点の多いウェットコーティング法においても、一旦塗布工程を経る関係上、最終的に得られる高屈折率の層中には、無機材料の微粒子以外にパインダーに起因する成分が含まれる。そのためドライコーティングで同じ無機物を用いる場合に比べ屈折率が低くなる問題があった。

【0006】また、減反射材を電気製品や光学製品に用いる際には、静電気による表面への埃の付着を抑えるため、帯電防止機能の付与が求められている。この帯電防止機能の発現には、表面抵抗値が $10^{12}\Omega$ 以下となる程度の導電性が必要である。

30 【0007】しかしながら、酸化インジウム錫、酸化アンチモン錫、酸化錫や五酸化アンチモン酸亜鉛などの金属酸化物は、高い導電性を有する(特開平5-290634号公報、特開平11-314918号公報等)が、屈折率が低いという欠点を有している。それに対して、誘電体として利用される酸化チタン、酸化セリウムや酸化亜鉛などの金属酸化物は、屈折率は一般に高いが、導電性が低いという欠点を有している。このように両方の性質を兼ね備えた金属酸化物は存在しないため、ウェットコーティングで導電性を有し、かつ十分に高屈折率である層を形成することは困難とされていた。

[0008]

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、帯電防止に優れ、かつ高屈折率な膜を形成することが可能な高屈折率導電性材料用組成物、およびそれを用いた透明 導電性材料ならびに減反射材を提供することにある。

[0009]

【課題を解決するための手段】本発明者らは、前記問題点に鑑み鋭意検討した結果、導電性微粒子、誘電体微粒子、パインダーを特定割合で含んでなる高屈折率導電性50 組成物を用いることにより、本発明の課題を解決できる

ことを見い出し、本発明を完成した。

【0010】即ち、第1の発明は、導電性微粒子 (A成 分)、屈折率2.0以上の誘電体微粒子(B成分)、お よびバインダー(C成分)からなる高屈折率導電性材料 用組成物において、A成分100重量部に対して、B成 分5~100重量部、C成分5~100重量部であるこ とを特徴とする高屈折率導電性材料用組成物である。第 2の発明は、導電性微粒子が酸化インジウム錫、酸化 錫、酸化アンチモン錫、および酸化亜鉛アルミニウムか らなる群より選ばれる少なくとも1種類である第1の発 10 明の高屈折率導電性材料用組成物である。第3の発明 は、誘電体微粒子が酸化チタン、酸化セリウム、および 酸化亜鉛からなる群より選ばれる少なくとも1種類であ る第1の発明または第2の発明の高屈折率導電性材料用 組成物である。第4の発明は、導電性微粒子の占有する 総体積が誘電体微粒子の占有する総体積以上である第1 の発明ないし第3の発明のいずれか1つの高屈折率導電 性材料用組成物である。

【0011】第5の発明は、バインダーが硬化性単量体を含むバインダーである第1の発明ないし第4のいずれ 20か1つの高屈折率導電性材料用組成物である。第6の発明は、バインダーが、硬化後の屈折率が1.55以上であるバインダーである第1の発明ないし第5の発明のいずれか1つの高屈折率導電性材料用組成物である。第7の発明は、硬化後の高屈折率導電性材料用組成物の屈折率が1.65以上である第1の発明ないし第6の発明のいずれか1つの高屈折率導電性材料用組成物である。第8の発明は、第1の発明ないし第7の発明のいずれか1つの高屈折率導電性材料用組成物を透明基材に塗布した透明導電性材料である。第9の発明は、第1の発明ない 30し第7の発明のいずれか1つの高屈折率導電性材料用組成物を透明基材に塗布した 減明導電性材料である。第9の発明は、第1の発明ない 40年である。

【0012】第10の発明は、第1の発明ないし第7の発明のいずれか1つの高屈折率導電性材料用組成物の硬化物を減反射層中に用いた減反射材である。第11の発明は、減反射層の表面抵抗値が10¹²Ω以下であることを特徴とする第10の発明の減反射材である。

[0013]

【発明の実施の形態】本発明の高屈折率導電性材料用組 40 成物は、導電性微粒子、屈折率2.0以上の誘電体微粒子、およびバインダーからなる組成物である。本発明において、導電性微粒子によって硬化後の材料に高い導電性を付与することができる。本発明に用いる導電性微粒子は目的を達成できれば特に限定されるものではなく、公知のもの全てを用いることができる。例えば、酸化錫(屈折率2.0)、リンドープ酸化錫(屈折率2.0)、酸化アンチモン錫(屈折率2.1)、酸化亜鉛アルミニウム(屈折

五酸化アンチモン-酸化亜鉛 (屈折率 2.0) などの金属酸化物が挙げられる。高い導電性を得るためには、酸化錫、酸化インジウム錫、酸化アンチモン錫、酸化亜鉛アルミニウムが好ましく挙げられる。

⊿

【0014】導電性微粒子の屈折率は1.8以上であることが好ましく、1.9以上であることがさらに好ましく、3.0以下である。屈折率1.8未満では硬化後の材料の屈折率が十分高くすることが難しい。3.0を超える導電性物質の微粒子化は困難となる傾向にあり、入手が容易ではなくなる。

【0015】本発明において、誘電体微粒子によって硬化後の材料に高い屈折率を付与することができる。本発明に用いる誘電体微粒子の屈折率は2.0以上であることを要件とし、好ましくは2.1以上、3.0以下である。屈折率が2.0未満では組成物の屈折率が十分高くすることが難しく、3.0を超える誘電体は微粒子化が困難となる傾向にある。例えば、酸化チタン(屈折率2.4~2.7)、酸化セリウム(屈折率2.3)、酸化亜鉛(屈折率2.1)、酸化ジルコニウム(屈折率2.1)、酸化インジウム(屈折率2.0)などが挙げられる。好ましくは、酸化チタン、酸化セリウム、酸化亜鉛が挙げられる。

【0016】前記の導電性微粒子および誘電体微粒子の平均粒径は可視光波長以下であることが好ましい。可視光波長を超えると組成物を塗布したときに透明性が著しく低下するため好ましくない。特に好ましくは 0.2μ m以下、さらに好ましくは 0.1μ m以下である

【0017】前記の誘電体微粒子は導電性微粒子100重量部に対して $5\sim100$ 重量部の割合で組成物中に含まれることが必要であり、好ましくは $10\sim80$ 重量部、さらに好ましくは $10\sim70$ 重量部である。5重量部未満であると硬化後の材料の屈折率が十分でなく、また100重量部を超えると導電性が著しく低下するため好ましくない。

【0018】本発明の高屈折率導電性材料用組成物において、導電性微粒子の占有する総体積は、誘電体微粒子の占有する総体積は、誘電体微粒子の占有する総体積とは各微粒子の添加重量を各々の比重で割った後、総計した値である。ここで比重は、例えば「13398の化学商品」(化学工業日報社、1998年)等に酸化錫(比重6.9)、酸化チタン(比重3.8~4.2)、酸化セリウム(比重7.3)、酸化亜鉛(比重5.47~5.61)、酸化ジルコニウム(比重5.73)、酸化アンチモン(比重5.2~5.4)等と挙げられている。導電性微粒子の総体積が誘電体微粒子の総体積より少なくなると硬化後の材料の導電性が著しく低下するため好ましくない。

モン錫(屈折率 2.1)、酸化亜鉛アルミニウム(屈折 【0019】また必要に応じて導電性微粒子ならびに誘率 2.1)、酸化亜鉛アルミニウム(屈折率 2.1)、 50 電体微粒子の表面を各種カップリング剤等により修飾す

ることができる。各種カップリング剤としては例えば、 有機置換された珪素化合物や、アルミニウム、チタニウ ム、ジルコニウム、およびアンチモン等の金属アルコキ シドや、脂肪酸やリン酸等の有機酸およびその塩等が挙 げられる。また誘電体微粒子の表面を酸化珪素などで被 覆することにより、耐光性を向上させることができる。

【0020】本発明において、バインダーによって、硬 化時に微粒子間を充填し塗布膜を形成しやすくすること ができる。バインダーは導電性微粒子100重量部に対 して5~100重量部含まれることを要件とし、10~ 10 90重量部含まれることが好ましい。5重量部未満では 硬化後の材料の硬度が低下し、100重量部を超えると 導電性が著しく低下する。

【0021】バインダーに用いられる材料としては本目 的を達成できれば特に限定されるものでなく、有機物、 無機物およびその混合物を用いることができる。特に硬 度を上げるために、熱もしくは紫外線や電子線などの活 性エネルギー線により短時間に硬化する硬化性単量体を 含むことが好ましい。

【0022】前記の硬化性単量体の具体例としては、例 20 えば単官能もしくは多官能 (メタ) アクリル酸エステ ル、テトラエトキシシラン等の珪素化合物が挙げられ る。多官能(メタ)アクリル酸エステルとしては例えば 多官能アルコール誘導体やポリエチレングリコールジ (メタ) アクリレート、ポリウレタン (メタ) アクリレ ートなどが挙げられる。またその構造中に水酸基やリン 酸エステル基などの官能基を有していてもよい。前記バ インダーの屈折率は特に限定されないが、硬化した材料 の屈折率を下げないため、硬化後のバインダーの屈折率 が1. 48以上であるバインダーであることが好まし く、1. 55以上、1. 80以下の範囲内であることが さらに好ましい。屈折率が1.48未満では硬化した材 料の屈折率が低くなるため好ましくない。硬化後のバイ ンダーの屈折率が1.55以上となる硬化性単量体の使 用は、硬化した材料の高屈折率化に対して特に効果を与 える。一方、硬化後のバインダーの屈折率が1.80を 越えることになる硬化性単量体の入手は容易ではない。

【0023】前記光重合開始剤としては、紫外線照射に よる重合開始能を有するものであれば良い。具体的には 例えば、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケト ン、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパ ン-1-オン、2-メチル-1-[4-(メチルチオ) フェニル] -2-モルフェリノプロパン-1-オン、1 ー[4-(2-ヒドロキシエトキシ)フェニル]-2-ヒドロキシー2-メチルー1-プロパン-1-オン等の アセトフェノン系開始剤;ベンゾイン、2,2-ジメト キシー1, 2-ジフェニルエタン-1-オン等のベンゾ イン系開始剤;ベンゾフェノン、[4-(メチルフェニ ルチオ)フェニル]フェニルメタノン、4~ヒドロキシ ベンゾフェノン、4-フェニルベンゾフェノン、3,

3', 4, 4'-テトラ(t-ブチルパーオキシカルボ ニル) ベンゾフェノン等のペンゾフェノン系開始剤;2 -クロロチオキサントン、2,4-ジエチルチオキサン トン等のチオキサントン系開始剤等を挙げることができ る。特に比較的長波長に吸収を持つ開始剤を用いること が好ましい。これらは単独もしくは混合物として用いる ことができる。また、重合開始剤の種類によっては、p -ジメチルアミノ安息香酸エチルエステル、p-ジメチ ルアミノ安息香酸イソアミルエステル等の三級アミンを 添加するなどの反応促進剤を併用する方法でもよい。重 合開始剤の配合割合は、バインダー中の硬化性成分10 0 重量部に対し、0.01~20重量部であることが好 ましい。開始剤の配合割合が0.01重量部未満および 20重量部を超える場合には硬化後の表面硬度が低下す るので好ましくはない。

6

【0024】高屈折率導電性材料用組成物には前記の化 合物以外に本発明の効果を損なわない範囲において、そ の他の成分を含んでも構わない。その他の成分とは特に 限定されるものではなく、例えば、無機充填剤、無機も しくは有機顔料、重合体、および重合開始剤、重合禁止 剤、酸化防止剤、分散剤、界面活性剤、光安定剤、光吸 収剤、レベリング剤などの添加剤などが挙げられる。特 に紫外線硬化させる場合には光重合開始剤を含むことが 好ましい。またウェットコーティング法において成膜後 乾燥させる限りにおいて、任意の量の溶媒を添加するこ とができる。

【0025】本発明の高屈折率導電性材料用組成物を透 明基材に塗布することにより、さらにこれを硬化させる ことにより、透明導電性材料を得ることができる。

【0026】透明基材の材質としては特に限定されるも のではないが、例えばガラス、ポリエチレンテレフタレ ート(PET)、ポリカーボネート(PC)、ポリメタ クリル酸メチル (PMMA) 共重合体、トリアセチルセ ルロース(TAC)、ポリオレフィン(PO)、ポリア ミド(PA)、ポリ塩化ピニル (PVC) 等を好ましく 挙げることができる。ここでいう透明性とは光線透過率 で30%以上であり、より好ましくは50%以上、更に 好ましくは80%以上である。

【0027】透明基材の形状としては特に限定されるも のではないが、例えば板状もしくはフィルム状のものが 挙げられる。生産性、運搬性の点からフィルム状のもの が好ましく挙げられる。フィルムの厚みとしては10~ 500μmのものが透明性、作業性の点より好ましく挙 げられる。

【0028】透明基材への本発明の高屈折率導電性材料 用組成物の塗布方法は特に限定されず、公知のウェット コーティング法をとることができる。例えばロールコー ト法、スピンコート法、ディップコート法などが代表的 なものとして挙げられる。これらの中でロールコート法 50 は連続的に形成できるため生産性の点より好ましい。ま

30

20

40

できる。

た必要に応じて層を形成した後、活性エネルギー線の照射や加熱により硬化させることができる。塗布膜である透明導電層の厚みは $0.05\sim20\mu$ mが好ましい。厚みが 0.05μ m未満になると十分な導電性を得ることが難しく、 20μ mを超えると透明性の低下などの問題が生じるため好ましくない。

【0029】本発明によって、透明導電材料の表面抵抗値を $10^{"}\Omega$ 以下とすることができ、さらに好ましくは $10^{"}\Omega$ 以下とすることができる。 $10^{"}\Omega$ を超えると帯電防止効果が十分でなくなるため好ましくない。

【0030】また透明導電層と透明基材の間にその他の機能を持つ層を1層以上形成してもよい。その他の機能を持つ層の形成方法としては特に限定されず、公知の方法をとることができる。例えば蒸着、スパッタなどのドライコーティング法、ロールコート、スピンコート、スプレーコートなどのウェットコーティング法が挙げられる。用いる材料も限定されず、また必要に応じて、硬度の向上、防眩、ニュートンリング防止、特定波長の光の遮断、密着性の向上、色調補正等の機能を1種類以上を付与させることができる。

【0031】また本発明の高屈折率導電性材料用組成物を硬化させた材料は高屈折率と導電性を兼ね備えているため、減反射材の高屈折率層として用いることにより、高い光学性能と帯電防止機能を付与させることができる。

【0032】本発明の高屈折率導電性材料用組成物を減反射材の高屈折率層として用いる場合には、硬化後の層の屈折率が1.65以上であることが好ましく、さらに1.65以上かつ2.50以下であることが好ましい。1.65未満ならびに2.50を超えるものでは、光学 30性能が低下するため好ましくない。

【0033】減反射材は、透明基材上に高屈折率導電性 材料用組成物を硬化して得られる高屈折率層を含む多層 の減反射層を有する構造として形成することができる。 例えば最外層から順に低屈折率層および高屈折率層から なる2層構造;低屈折率層、高屈折率層、および中屈折 率層からなる3層構造;低屈折率層、高屈折率層、中屈 折率層、および高屈折率層からなる4層構造等が挙げら れる。生産性、コスト、減反射効果の観点より、2層構 造のものが好ましく挙げられる。

【0034】減反射層の厚みは基材の種類、形状、層の構成によって異なるが、1層あたり可視光波長と同じ厚みもしくはそれ以下の厚みが好ましい。例えば、2層減反射材によりヒトの可視光に減反射効果を現す場合は、高屈折率層の膜厚は125√nH≦高屈折率層の厚さ(nm)≦200/nH、及び低屈折率層の膜厚は、1

(nm) ≥ 200/nH、及び低畑折率層の展準は、1 00/nL≤低屈折率層の厚さ(nm) ≤ 165/nL として設計される。ただし、nH、nLはそれぞれ高屈 折率層、低屈折率層の屈折率である。また透明基材とし ては前記の透明導電性材料と同様のものを用いることが 50

【0035】滅反射層を形成するために、低屈折率層の屈折率としては、形成される層がその直下の層より低屈折率であることことを要件とし、その屈折率は1.40 ~1.55 の範囲にあることが好ましい。1.55 を超える場合はウェットコーティングでは十分な減反射効果を得ることが難しく、また1.40 未満の場合は十分に硬い層を形成することが困難である。また中屈折率層は積層する高屈折率層より屈折率が低く、低屈折率層より屈折率の高い層であればよく、その屈折率は限定されない。

8

【0036】本発明において、高屈折率導電性材料用組成物による高屈折率層を除いた他の減反射層は従来公知のものが使用できる。

【0037】前記低屈折率層の材料としては酸化珪素、フッ化ランタン、フッ化マグネシウム、フッ化セリウム等の無機物や含フッ素有機化合物を単独または混合物として用いることができる。また非フッ素系単量体や重合体をバインダーとして用いることができる。

【0038】前記の含フッ素有機化合物は特に限定されるものではないが、例えば多官能の含フッ素(メタ)アクリル酸エステル、含フッ素イタコン酸エステル、含フッ素マレイン酸エステル、含フッ素珪素化合物等の単量体、およびそれらの重合体等が挙げられる。単量体としては単官能および多官能の重合性基を有する構造のものが挙げられ、反応性の観点より含フッ素(メタ)アクリル酸エステルが好ましい。ここで(メタ)アクリルは、アクリルおよび/またはメタクリルを意味する。特に多官能含フッ素(メタ)アクリル酸エステルが硬度、屈折率の点より好ましい。これら含フッ素有機化合物を硬化させることにより、低屈折率かつ高硬度の層を形成させることができる。

【0039】前記の単官能含フッ素(メタ)アクリル酸エステルとしては、例えば1-(メタ)アクリロイロキシ-1-パーフルオロアルキルメタン、1-(メタ)アクリロイロキシ-2-パーフルオロアルキルエタン等が挙げられる。パーフルオロアルキル基は炭素数1ないし8の直鎖状、分枝状、環状のものが挙げられる。

【0040】前記の多官能含フッ素(メタ)アクリル酸エステルとしては、2官能ないし4官能の含フッ素(メタ)アクリル酸エステルが好ましく挙げられる。その中で2官能の含フッ素(メタ)アクリル酸エステルとしては、例えば、1, 2-ジ(メタ)アクリロイルオキシー3-パーフルオロアルキルブタン、2-ヒドロキシー1H, 1H, 2H, 3H, 3H-パーフルオロアルキルー2', 2'-ピス { (メタ)アクリロイルオキシメチル}プロピオナート、 α , ω -ジ(メタ)アクリロイルオキシメチル}プロピオナート、 α , ω -ジ(メタ)アクリロイルオキシメチルパーフルオロアルカン等を好ましく挙げることができる。パーフルオロアルキル基は炭素数 1 ないし 11 の直鎖状、分枝状、環状のものが考られ、パーフ

ルオロアルカン基は直鎖状のものが好ましく挙げられる。これらのジ(メタ)アクリル酸エステルは、使用に際して単独もしくは混合物として用いることができる。

【0041】さらに前記の2官能以外の含フッ素多官能 (メタ) アクリル酸エステルとしては、3官能および4 官能の含フッ素多官能 (メタ) アクリル酸エステルが挙 げられる。該3官能の含フッ素多官能 (メタ) アクリル 酸エステルの例としては、例えば、2-(メタ) アクリロイルオキシ-1H, 1H, 2H, 3H, 3H-パーフルオロアルキル-2', 2'-ピス ((メタ) アクリロ イルオキシメチル) プロピオナート等が挙げられる。パーフルオロアルキル基は炭素数1ないし11の直鎖状、分枝状、環状のものが好ましく挙げられる。

【0042】また、4官能の含フッ素多官能(X夕)アクリル酸エステルの例としては、 α , β , y, ω -テトラ(X夕) アクリロイルオキシー α H, α H, β H, γ H,

【0043】前記の含フッ素珪素化合物の具体的な例としては、(1H, 1H, 2H, 2H-パーフルオロアルキル)トリメトキシシラン等を好ましく挙げることができる。パーフルオロアルキル基は炭素数1ないし10の直鎖状、分枝状、環状のものが好ましく挙げられる。

【0044】前記の含フッ素有機化合物の重合体として は前記の単官能含フッ素単量体の単独重合体、共重合 体、もしくはフッ素を含まない単量体との共重合体等の 30 直鎖状重合体、鎖中に炭素環や複素環を含む重合体、環 状重合体、櫛型重合体などが挙げられる。

【0045】前記の非フッ素系単量体としては、従来公知のものを用いることができる。例えば単官能もしくは多官能の(メタ)アクリル酸エステルやテトラエトキシシラン等の珪素化合物等が挙げられる。

【0046】また低屈折率層等の減反射層には前記の化合物以外に本発明の効果を損なわない範囲において、その他の成分を含んでも構わない。その他の成分とは特に限定されるものではなく、例えば、無機充填剤、無機も40しくは有機顔料、重合体、および重合開始剤、重合禁止剤、酸化防止剤、分散剤、界面活性剤、光安定剤、光吸収剤、レベリング剤などの添加剤などが挙げられる。特に紫外線硬化させる場合には光重合開始剤を用いることが好ましい。またウェットコーティング法において成膜後乾燥させる限りは、任意の量の溶媒を添加することができる。

【0047】高屈折率導電性材料用組成物による高屈折 率層および前記化合物を用いた低屈折率層、中屈折率層 等の減反射層はウェットコーティング法により基材に塗 50

布、成膜した後、必要に応じて熱や紫外線、電子線などの活性エネルギー線の照射や加熱により硬化反応を行って層を形成することができる。また溶媒を含む組成物の場合には、硬化反応を行う前に溶媒を乾燥させることができる。

【0048】前記光重合開始剤としては、紫外線照射に よる重合開始能を有するものであれば良い。具体的には 例えば、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケト ン、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパ フェニル] -2-モルフェリノプロパン-1-オン、1 [4-(2-ヒドロキシエトキシ)フェニル]-2-ヒドロキシー2-メチル-1-プロパン-1-オン等の アセトフェノン系開始剤:ベンゾイン、2、2-ジメト キシ-1, 2-ジフェニルエタン-1-オン等のベンゾ イン系開始剤;ベンゾフェノン、[4-(メチルフェニ ルチオ)フェニル]フェニルメタノン、4-ヒドロキシ ベンゾフェノン、4-フェニルベンゾフェノン、3, 3', 4, 4'ーテトラ(tーブチルパーオキシカルボ ニル) ベンゾフェノン等のベンゾフェノン系開始剤;2 -クロロチオキサントン、2,4-ジエチルチオキサン トン等のチオキサントン系開始剤等を挙げることができ る。これらは単独もしくは混合物として用いることがで きる。また、重合開始剤の種類によっては、p-ジメチ ルアミノ安息香酸エチルエステル、p-ジメチルアミノ 安息香酸イソアミルエステル等の三級アミンを添加する などの反応促進剤を併用する方法でも良い。重合開始剤 の配合割合は、減反射層の硬化性成分100重量部に対 し、0.01~20重量部であることが望ましい。開始 剤の配合割合が 0.01重量部未満の場合には硬化後の 表面硬度が低下し、20重量部を超える場合には、重合 硬化した際に屈折率が上昇し、所望の減反射層を形成で きないので好ましくない。

【0049】前記塗布は通常用いられるウェットコーティングの塗布方法を用いることができる。具体的には例えば、ロールコート法、ディップコート法及びスピンコート法等が挙げられる。連続生産性を考慮すると、ロールコート法が好ましい。これらの方法により乾燥、硬化後の膜厚が所定の膜厚となるように塗布する。

【0050】例えば紫外線照射により硬化反応を行う場合に用いられる紫外線灯の種類は、一般的に用いられているものであれば特に限定されず、例えば、低圧水銀灯、高圧水銀灯、超高圧水銀灯、メタルハライドランプ、キセノンランプ等が挙げられる。紫外線照射の条件としては、照射線量は10mJ以上が好ましく、100mJ以上がさらに好ましい。照射線量が10mJより少ない場合には重合硬化後、十分な表面硬度が得られないので好ましくない。また重合硬化後に、紫外線照射による後硬化をさらに1回以上行っても良い。紫外線照射時の酸素濃度は、重合硬化時及び後硬化時とも、窒素、ア

ルゴンなどの不活性ガスを吹き込むことにより、100 0ppm以下に抑えることが好ましい。

【0051】減反射層の表面抵抗値としては、低屈折率層などの層を導電性高屈折率組成物からなる層の上に形成した後も $10^{12}\Omega$ 以下であることが好ましく、 $10^{12}\Omega$ を超えると帯電防止効果が十分でなくなるため好ましくない。

【0052】さらに、透明基材と減反射層の間に、1層以上の層を形成することができる。この層は無機物、有機物、もしくはこれらの混合物を用いることができる。その厚みは $0.005\sim30\mu$ mが好ましく、層の形成方法は特に限定されない。またこれらの層には硬度の向上、防眩、ニュートンリング防止、紫外線域や近赤外線域などの特定波長の光の遮断、層間の密着性の向上、色調補正等の機能を1種類以上付与することができる。2層以上積層する場合にはそれぞれに異なる機能を付与してもよい。それぞれの機能の付与は公知の方法を用いることができる。特に硬度の向上を目的としたハードコート層を設けるのが好ましい。

【0053】例えばハードコート層を設ける場合は、無 20 機材料、有機材料、もしくはこれらの混合物を用いることができる。用いられる有機材料としては、例えば多官能もしくは単官能の(メタ)アクリル酸エステル、テトラエトキシシラン等の珪素化合物等の硬化物が挙げられる。生産性および硬度の両立の観点より、紫外線硬化性多官能アクリレート単量体組成物の重合硬化物であることが特に好ましい。

【0054】前記紫外線硬化性多官能アクリレート単量 体組成物としては特に限定されるものでなく、例えば公 知の紫外線硬化性多官能アクリレート単量体を1種類以 30 上混合したもの、もしくは公知の紫外線硬化性ハードコ ート材をそのまま、もしくはその他の成分を添加して用 いることができる。紫外線硬化性多官能アクリレート単 量体としては、特に限定されるものではないが、例えば ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート、テトラメ チロールメタンテトラアクリレート、テトラメチロール メタントリアクリレート、ペンタエリスリトールペンタ アクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレー ト、1,6-ヘキサンジオールジアクリレート、1,6 ービス(3ーアクリロイルオキシー2ーヒドロキシプロ 40 ピルオキシ) ヘキサン等の多官能アルコール誘導体やポ リエチレングリコールジアクリレート、ポリウレタンア クリレートなどが挙げられる。

【0055】ハードコート層には前記の化合物以外に本発明の効果を損なわない範囲において、その他の成分を含んでも構わない。その他の成分とは特に限定されるものではなく、例えば、無機または有機充填剤、無機もしくは有機微粒子、無機または有機顔料、重合体、および重合開始剤、重合禁止剤、酸化防止剤、分散剤、界面活性剤、光安定剤、光吸収剤、レベリング剤などの添加剤 50

などが挙げられる。特に紫外線硬化させる場合には光重合開始剤を用いることが好ましい。またウェットコーティング法において成膜後乾燥させる限りは、任意の量の溶媒を添加することができる。

12

【0056】また層の形成方法は特に限定されず、有機材料を用いた場合には、ロールコートやダイコート等、一般的なウェットコート法により形成することができる。形成した層は必要に応じて加熱や紫外線、電子線などの活性エネルギー線照射により硬化反応を行うことができる。

【0057】前記の減反射材は減反射効果、高光線透過率および帯電防止能を必要とする用途に用いることができる。特に電子画像表示装置の表面反射を抑える目的で用いることができる。これらの用途に用いる場合には減反射材の減反射層を形成していない面にあらかじめ接着層を設け、対象物に貼り合せて用いることができる。接着層に用いられる材料としては特に限定されるものではないが、例えば、アクリル系粘着剤、紫外線硬化型接着剤、熱硬化型接着剤等を挙げることができる。また、この接着層には特定波長の光の遮断、コントラスト向上、色調補正等の機能を一種類以上付与することができる。

【0058】前記の電子画像表示装置としては、例えば、ブラウン管、プラズマディスプレイ(PDP)、液晶表示装置等を挙げることができる。該表面に直接、もしくは前面に配置する透明材料に減反射材の減反射層を形成していない面が接するように接着層を介して密着させ用いることができる。

[0059]

【実施例】以下、実施例に基き更に詳細に説明する。 実施例 1

導電性微粒子として平均粒径 0.05μm、屈折率 2.0、比重 6.5の酸化インジウム錫微粒子(以下、IT 0微粒子と略す。)の10重量%エタノール分散液 70重量部、誘電体微粒子として平均粒径 0.07μm、屈折率 2.3、比重 7.3の酸化セリウム微粒子の10重量%イソプロパノール(IPA)分散液 30重量部、バインダーとしてテトラメチロールメタントリアクリレート2重量部、光重合開始剤(商品名「IRGACURE 907」、チバスペシャルティケミカルズ製)0.1重量部を混合し、組成物 A(高屈折率導電性材料用組成物 A)を作製した。

【0060】得られた組成物Aを厚さ2mm、屈折率 1.49のアクリル板(商品名「デラグラスA」、旭化 成工業株式会社製)上に、ディップコーター(杉山元理 化学機器株式会社製)により、乾燥膜厚でλ/4を示す 光の波長が550nm程度になるように層の厚さを調整 して塗布した。90℃で1分間乾燥後、紫外線照射装置 (岩崎電気株式会社製)により窒素雰囲気下で120W 高圧水銀灯を用いて、400mJの紫外線を照射することにより硬化し、透明導電性材料Aを作製した。

【0061】組成物の硬化後の屈折率、バインダーの硬 化後の屈折率および表面抵抗値を以下の方法で測定し、 結果を表1に示した。組成物の硬化後の屈折率:透明導 電性材料の裏面をサンドペーパーで荒らし、黒色塗料で 塗りつぶしたものを分光光度計 (「U-best 5 0」、日本分光株式会社製)により、400~700n* *mの5°、-5°正反射スペクトルを測定した。反射ス ペクトルから読み取った最大反射率Rmaxより以下の 式1に従い屈折率を計算した。

14

[0062] 【数1】

【0063】バインダーの硬化後の屈折率:導電性微粒 子および誘電体微粒子を除いた組成物を厚さ188μ m、屈折率1.64のPETフィルム(商品名「A41 00」、東洋紡績株式会社製)に塗布、硬化したサンプ ルを作成した。その裏面をサンドペーパーで荒らし、黒 色塗料で塗りつぶしたものを分光光度計(「U-bes*

※ t 50」、日本分光株式会社製)により、400~7 00nmの5°、-5°正反射スペクトルを測定した。 反射スペクトルから読み取った最小反射率Rminより 以下の式2に従い屈折率を計算した。

[0064]

【数 2 】

40

【0065】表面抵抗値:透明導電性材料の表面抵抗値 を、表面抵抗計(「DSM8103」、東亜電波工業株 20 式会社製) で測定した。

【0066】実施例2

誘電体微粒子として平均粒径0.04μm、屈折率2. 5、比重4.9の酸化チタン微粒子の10重量%エタノ ール分散液30重量部を用いた以外は実施例1と同様に して組成物B(高屈折率導電性材料用組成物B)、およ び透明導電性材料Bを作製した。バインダーおよび得ら れた組成物の硬化後の屈折率、および表面抵抗値を実施 例1と同様の方法で測定し、結果を表1に示した。

【0067】実施例3

導電性微粒子として平均粒径0.05μm、屈折率2. 1、比重5.2の酸化アンチモン錫微粒子(以下、AT 〇微粒子と略す。) の10重量%トルエン分散液を用い た以外は実施例1と同様にして、組成物C(高屈折率導 電性材料用組成物C)、および透明導電性材料Cを作製 した。バインダーおよび得られた組成物の硬化後の屈折 率、および表面抵抗値を実施例1と同様の方法で測定 し、結果を表1に示した。

【0068】実施例4

導電性微粒子として平均粒径0.03μm、屈折率2. 0、比重6.9の酸化錫微粒子の10重量%IPA分散 液を、誘電体微粒子として平均粒径0.04μm、屈折 率2.1、比重5.5の酸化亜鉛微粒子の10重量%エ タノール分散液を用いた以外は実施例1と同様にして、 組成物D(髙屈折率導電性材料用組成物D)、および透 明導電性材料Dを作製した。バインダーおよび得られた 組成物の硬化後の屈折率、および表面抵抗値を実施例1 と同様の方法で測定し、結果を表1に示した。

【0069】実施例5

1 (JSR株式会社製)を2重量部用いた以外は実施例 1と同様にして、組成物E(高屈折率導電性材料用組成 物E)、および透明導電性材料Eを作製した。バインダ 一および得られた組成物の硬化後の屈折率、および表面 抵抗値を実施例1と同様の方法で測定し、結果を表1に 示した。

【0070】 実施例6

導電性微粒子としてITO微粒子の10重量%エタノー ル分散液60重量部、誘電体微粒子として酸化セリウム 微粒子の10重量% IPA分散液40重量部を用いた以 外は実施例1と同様にして、組成物F (高屈折率導電性 材料用組成物F)、および透明導電性材料Fを作製し 30 た。バインダーおよび得られた組成物の硬化後の屈折 率、および表面抵抗値を実施例1と同様の方法で測定 し、結果を表1に示した。

【0071】比較例1

平均粒径0.05μmのΙΤΟ微粒子の10重量%エタ ノール分散液100重量部、バインダーとしてテトラメ チロールメタントリアクリレート2重量部、光重合開始 剤(商品名「IRGACURE 907」、チバスペシ ャルティケミカルズ製) 0.1重量部を混合し、組成物 G(導電性材料用組成物G)、および透明導電性材料G を作製した。バインダーおよび得られた組成物の硬化後 の屈折率、および表面抵抗値を実施例1と同様の方法で 測定し、結果を表1に示した。

【0072】比較例2

0.07μmの酸化セリウム微粒子の10重量%イソプ ロパノール分散液100重量部、バインダーとしてテト ラメチロールメタントリアクリレート2重量部、光重合 開始剤(商品名「IRGACURE 907」、チバス ペシャルティケミカルズ製) 0. 1 重量部を混合し、組 バインダーとして屈折率1.59のデソライト2900 50 成物H、および透明材料Hを作製した。バインダーおよ

- 16

び得られた組成物の硬化後の屈折率、および表面抵抗値 を実施例1と同様の方法で測定し、結果を表1に示し た。

【0073】比較例3

導電性微粒子として平均粒径0.05μmの1ΤΟ微粒 子の10重量%エタノール分散液30重量部、誘電体微 粒子として平均粒径0.07μmの酸化セリウム微粒子* *の10重量% IPA分散液70重量部を用いた以外は実 施例1と同様にして組成物 1、および透明材料 1を作製 した。バインダーおよび得られた組成物の硬化後の屈折 率、および表面抵抗値を実施例1と同様の方法で測定 し、結果を表1に示した。

[0074]

【表1】

			承	実施例				比較例	
	-	2	3	4	5	6	-	2	9
組成物の種類	∢	В	O	٥	Ξ	4	5	I	-
導電性微粒子の種類	TO DE	ПО	ATO	酸化錫	ПО	ПО	OTI	1	£
導電性微粒子の屈折率	2.0	2.0	2.1	2.0	2.0	2.0	2.0		2.0
誘電体微粒子の種類	酸化划分	酸化チタン	酸化チ炒	酸化亜鉛	酸化セリウム	酸化セリクム		酸化セリウム	酸化七约4
誘電体徴粒子の屈折率	2.3	2.5	2.5	2.1	2.3	2.3	1	2.3	2.3
導電性微粒子重量 /誘電体微粒子重量	100/42.9	100/42.9	100/42.9	100/42.9	100/42.9	100/66.7	100/0	0/100	100/150
導電性微粒子の総体積 /誘電体微粒子の総体積	2.5	4.1	1.5	1.9	2.5	1.6			7.0
パインダーの硬化後の屈折率	1.51	1.51	1.51	1.51	1.59	1,51	1.51	1.51	1.51
組成物の硬化後の屈折率	1.68	1.70	1.7.1	1.66	1.71	1.73	1.62	1.77	1.74
表面抵抗値(Ω)	2.5 × 10°	8.3 × 10 ⁹	2.0 × 1010	8.0 × 10 ¹¹	6.5 × 10°	3.3 × 10 ¹⁰	1.1 × 10 ⁸	4.5 × 10 ¹⁴	2.5 × 10 ¹³

【0075】実施例1ないし実施例6における組成物の 硬化物は、屈折率が1.65以上となり、高屈折率であ る。またその表面抵抗値は10°~10°Ωの範囲にあ り、帯電防止に十分な表面抵抗値を示している。それに 対し比較例1では屈折率が1.61と低く、また比較例 2では表面抵抗値が10"Ωと帯電防止効果が得られて いない。比較例3では屈折率は高いものの帯電防止効果 が十分に得られていない。

【0076】製造例1 (減反射材用低屈折率層塗液) 1, 2, 9, 10~テトラアクリロイルオキシー4, 4, 5, 5, 6, 6, 7, 7-オクタフルオロデカン5 0 重量部、シリカゲル微粒子30%分散液(商品名「X BA-ST」、日産化学株式会社製) 120重量部、 2', 2'-ピス((メタ)アクリロイルオキシメチー ル)プロピオン酸 (2-ヒドロキシ)-4,4,5, 50 5, 6, 6, 7, 7, 8, 8, 9, 9, 10, 10, 1

1,11,11-ノナデカフルオロウンデシル、10重量部、ブチルアルコール900重量部、光重合開始剤 (商品名「KAYACURE BMS」、日本化薬株式

(商品名「KAYACURE BMS」、日本化薬株式 会社製) 5重量部を混合し減反射材用低屈折率層塗液を 調製した。

【0077】製造例2(減反射材用ハードコート層塗液)

ジペンタエリスリトールへキサアクリレート70重量部、トリアクリル酸テトラメチロールメタン20、1,6-ピス(3-アクリロイルオキシ-2-ヒドロキシプ10ロピルオキシ)へキサン30重量部、光重合開始剤(商品名「IRGACURE 184」、チパスペシャルティケミカルズ製)4重量部、IPA100重量部を混合し減反射材用ハードコート層塗液(HC-1)を調製した。

【0078】実施例7

厚みが 188μ mのPETフィルム(商品名「A4100」、東洋紡績株式会社製)上に、製造例 2 で調製した減反射材用ハードコート層塗液(HC-I)をパーコーターにより乾燥膜 94μ m程度になるように塗布し、紫 94μ 20 外線照射装置(岩崎電気株式会社製、 94μ 20 を用いて 94μ 30 を用いて 94μ 40 の 94μ 50 で照射することにより硬化し、ハードコート処理PETフィルムを作製した。

【0079】その上に、ディップコーター(杉山元理化学機器株式会社製)により、実施例1にて調製した組成物Aを乾燥膜厚で入/4を示す光の波長が550nm程度になるように層の厚さを調整して塗布後、紫外線照射装置(岩崎電気株式会社製、窒素雰囲気下で120W高圧水銀灯)を用いて、400mJの紫外線を照射するこ*

* とにより硬化した。その上に同様にして、製造例1にて 調製した減反射材用低屈折率層塗液をそれぞれ乾燥膜厚 が、550nmで最小反射率を示すように調整してから 塗布、硬化することにより減反射材を作製した。

【0080】得られた減反射材の最小反射率および表面抵抗値を以下のように測定した。結果をそれぞれ表2に示した。

最小反射率: 導電性滅反射材の裏面をサンドペーパーで 荒らし、黒色塗料で塗りつぶしたものを分光光度計

(「U-best 50」、日本分光株式会社製)により、 $400\sim700$ nmの5°、-5°正反射スペクトルを測定した。そして反射スペクトルから反射率の極小値を読みとり、最小反射率とした。

表面抵抗値:表面抵抗計(「DSM8103」、東亜電波工業株式会社製)により測定した。

【0081】実施例8~12

組成物Aに代えてそれぞれ組成物(B、C、D、E、

F)を用いた以外は実施例7と同様にして減反射材を作製した。また実施例7と同様に減反射材の最小反射率および表面抵抗値の測定を行った。結果をそれぞれ表2に示した。

【0082】比較例4~6

組成物Aに代えてそれぞれ組成物(G、H、I)を用いた以外は実施例7と同様にして減反射材を作製した。また実施例7と同様に減反射材の最小反射率および表面抵抗値の測定を行った。結果をそれぞれ表2に示した。

[0083]

【表2】

表2

	実施例						比較例		
	7	8	9	10	11	12	4	5	6
組成物の種類	A	В	С	D	E	F	G	н	1
組成物の硬化後の屈折率	1.68	1.70	1.71	1.66	1.71	1.73	1.62	1.77	1.74
最小反射率(%)	0.9	0.7	0.6	1.0	0.6	0.4	1.3	0.3	0.4
表面抵抗値(Ω)	3.5 × 10 ⁹	7.6 × 10 ⁹	1.5 × 10 ¹⁰	6.5 × 10 ¹¹	8.0 × 10 ⁹	4.0 × 10 ¹⁰	0.8 × 10 ⁹	4.4 × 10 ¹³	3.8 × 10 ¹²

【0084】実施例7ないし実施例12において、製造された減反射材は最小反射率1%以下、かつ帯電防止機能を兼備している。それに対して比較例4では反射率が高く、比較例5、6では帯電防止能が十分で無いことがわかる。

[0085]

【発明の効果】帯電防止に優れ、かつ高屈折率な膜を形成することが可能な高屈折率導電性材料用組成物が得ら※

※れる。また高屈折率導電性組成物の硬化物を備えた透明 導電性材料は、屈折率が1.65以上となり、高屈折率 である。またその表面抵抗値は10°~10°Ωの範囲 にあり、帯電防止に十分な表面抵抗値を示している。ま た高屈折率導電性材料用組成物の硬化物を減反射層中に 用いた減反射材は最小反射率1%以下、かつ帯電防止機 能の優れた性能を示す。

フロントページの続き

(51) Int. Cl. 7		識別記号	FΙ		テーマコード(参考)
B 3 2 B	27/18		B 3 2 B	27/18	J
					Z
C 0 9 D	4/00	•	C 0 9 D	4/00	
	5/00			5/00	Z
	5/24			5/24	
	7/12			7/12	
	201/00			201/00	
C 0 9 K	3/00		C 0 9 K	3/00	U
H 0 1 B	1/20		H 0 1 B	1/20	Z
	5/14			5/14	Α

Fターム(参考) 4D075 CA22 CB06 EC02